Ueber einen neuen Abbau der Cellulose

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

Von Kyle Ward aus Wilmington

Tag der Promotion: 9. Mai 1932
Tag der Prüfung: 23. Juli 1931

204

Referenten:

Prof. Dr. Hans Pringsheim
Prof. Dr. Wilhelm Schlenk

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Durch Kochen der Acetate hochmolekularer natürlicher Polysaccharide in chloroformiger Lösung bei Gegenwart geringer Mengen von Benzolsulfosäure läßt sich ein Abbau des Kohlenhydratteils der Polysaccharide erreichen, wobei als nebensächliche Reaktionen eine teilweise Verseifung der Acetate stattfindet. Das wesentliche und für verschiedene Verwendungszwecke wichtige Merkmal dieser Abbaureaktion ist, daß die Teilchenverkleinerung bei geeigneten Konzentrationen der Benzolsulfosäure ohne Freilegung reduzierender Gruppen vor sich gehen kann. In den Anfangsstadien tritt hierbei eine Molekülverkleinerung ein, die in verschiedenen Fällen, wie beim Inulin, Lichenin und der Stärke, so regulierbar ist, daß die Reaktion auf einen reinen desaggregierenden Abbau beschränkt bleibt, bei dem das Abbauprodukt dieselbe spezifische Drehung wie der Ausgangskörper beibehält. Da in den den Polysacchariden zugrunde liegenden Zuckern verschiedene Asymmetriezentren vorhanden sind, so würde sich eine Verschiebung der an ihnen haftenden Gruppen in einer Drehwertsänderung ausdrücken; im umgekehrten Falle muß die Annahme gemacht werden, daß das Endprodukt der hier in Berücksichtigung gezogenen Reaktion mit dem Ausgangsstoffe in konfigurativer Beziehung übereinstimmt.

Diese Art des Abbaus hat sich bisher bei der Cellulose nicht realisieren lassen. Offenbar ist es bei diesem besonders hochmolekularen Polysaccharid mit einer großen Kettenlänge aus Glukoseresten nicht möglich, einen energischen Abbau zu vollziehen, ohne daß wenigstens intermolekulare Um-

wandlungen vor sich gehen, wenn man unter energisch die Teilchenzerschlagung die bis zur Gewinnung wasserlöslicher Produkte versteht. Immerhin läßt sich dieses Ziel auch bei der Cellulose ohne die Freilegung reduzierender Gruppen, wenn auch unter Drehwertszunahme, erreichen.

In den ersten hierüber veröffentlichten Versuchen[1]) wurde bei Verlust von 16 bis 19 % der 44,8 % in der Triacetylcellulose enthaltenen Acetylgruppen nach dreitägigem Kochen einer 4%igen Lösung von Acetylcellulose in Chloroform bei Gegenwart von 0,1 Volumen-% entwässerter Benzolsulfosäure ein wasserlösliches Produkt erhalten. Dieses Acetat mit noch 25 bis 28% Acetyl ließ sich mit Baryt verseifen und gab dann eine klare wäßrige Lösung, welche jedoch beim Eindampfen eine gallertartige Substanz ausschied, die Präparat A genannt wurde, während sich aus ihrer stark konzentrierten Lösung mit Alkohol ein zweiter Körper, Präparat B genannt, abscheiden ließ, welcher bei der Hydrolyse mit Salzsäure quantitativ in Glukose aufging und auch durch die in dem Auszug des wäßrigen Malzes vorhandenen Fermente weitgehend in Traubenzucker gespalten wurde.

In einer zweiten Mitteilung über diesen Gegenstand[2]) wurde versucht, die Reaktion besser in die Hand zu bekommen. Hierbei konnte zuerst gezeigt werden, daß für das Gelingen des Abbaus eine gewisse Menge Alkohol, welche dem Chloroform zu seiner Stabilisierung im allgemeinen zugesetzt wird, von großer Bedeutung ist. Um sich in bezug auf den Alkohol des Chlorforms von Zufälligkeiten zu befreien, wurde der Alkohol durch

---

[1]) H. Pringsheim, E. Kasten und E. Schapiro, Ber. **61**, 2019 (1928).

[2]) H. Pringsheim, G. Otto und J. R. Katz, Cellulosechemie **11**, 137 (1930).

Chlorkalziumlösung aus dem Chloroform ausgezogen und dann dem getrockneten Lösungsmittel immer 2 % Alkohol zugesetzt. Bei der Steigerung der Benzolsulfosäure-Konzentration konnte gezeigt werden, daß hier eine obere Grenze von 2 Volumen-%, bezogen auf Chloroform, vorhanden ist, oberhalb der die Cellulose zu reduzierenden Körpern abgebaut wird, woraufhin nach und nach eine völlige Verkohlung eintreten kann. Nach vielseitiger Variation der Versuchsbedingungen gelang es nun aber zum Beispiel mit 1 % Benzolsulfosäure bei einer stark verminderten Kochdauer das Präparat A vollkommen zum Verschwinden zu bringen und den wasserlöslichen Teil B in guter Ausbeute bis zu 80 % der Theorie zu erhalten.

Von besonderer Bedeutung waren die röntgenographischen Untersuchungen, welche Herr Dr. J. R. Katz, Amsterdam, an dem Präparat A ausführte. Dieser Körper, der selbst in seinem Drehwerte in Kupfer-Amminlösung wesentlich von der Cellulose abwich und dessen Acetat in Chloroform ± 0° drehte, während bekanntlich der Acetylcellulose — 23° zukommen, erwies sich röntgenographisch mit Hydratcellulose, speziell der sogenannten Cellulose A von Heß völlig identisch. Herr Dr. Katz schrieb darüber: „Es ergab sich, daß das Cellulose-Abbauprodukt ein Spektrum aufweist, das von der nativen Cellulose charakteristisch verschieden ist, dagegen besteht zwischen den Spektren von Cellulose-Abbauprodukt und von Cellulose A die genaueste bis in die Einzelheiten gehende Uebereinstimmung in der Lage der Interferenzen. Auch in der relativen Intensität der Interferenzen stimmen beide genau überein."

In den Versuchen von Otto war es naturgemäß, wie das bei einem so hochmolekularen Ausgangsprodukt wie der Cellulose kaum anders zu erwarten war, nicht gelungen, bis zu einem irgendwie

einheitlichen wasserlöslichen Präparat B zu gelangen. Meine Aufgabe sollte es sein, durch wesentlich erweiterte Versuche in größerem Maßstabe hierin einen Fortschritt anzubahnen und die interessanten Reaktionen näher zu studieren. Man muß sich nämlich klar darüber sein, daß ein Abbau der Cellulose, auch unter allmählicher Aenderung des Drehwertes, solange keine Carbonylgruppen freigelegt werden, doch wohl nur durch die Verschiebung von interglukosidischen Sauerstoffbrücken in den einzelnen Glukosebausteinen denkbar zu sein scheint, da die Annahme der Resynthese aus Bruchstücken mit freien Carbonylen doch gewiß sehr weit hergeholt erscheint. Anderseits nimmt man ja heutzutage in den Glukose-Bausteinen der Cellulose die stabile amylenoxydische Form der Glukose an, so daß eigentlich für eine Verschiebung labiler Laktolgruppen auch kein Raum bleibt.

Meine Versuche wurden mir dadurch erleichtert, daß sich die Verseifung der wasserlöslichen Abbauacetate durch wäßriges Ammoniak vornehmen ließ, wobei die in der konzentrierten wäßrigen Lösung verbleibenden Reste von Ammoniak als Ammoniakacetat durch Umfällen mit Alkohol leicht zu beseitigen waren. Hierauf gestützt, habe ich zuerst den Gedanken verfolgt, durch wiederholte Reacetylierung wieder in Triacetate zurückverwandelte Abbauprodukte stufenweise mehrfach mit Benzolsulfosäure zu kochen, um so nach und nach zu einem Endprodukt des Abbaus, gemessen am Maximum der immer größer werdenden spezifischen Drehung des freien Kohlehydrates in Wasser zu kommen. Zahlreiche Versuche, die ich in dieser Richtung ausgeführt habe, bei denen ich bis zu zwei-, drei-, ja vierstufigem Abbau vorgeschritten bin, führten jedoch unter wachsender Verminderung der Ausbeute nach und nach zu braungefärbten, schon etwas verkohlten Produkten, die nicht mehr gut zu entfärben waren.

Als sich dann herausstellte, daß nach dieser Methode kein Präparat von einem typischen Drehwerte in wenigstens äußerlich reiner Form und in erträglicher Ausbeute zu erzielen war, gab ich diese Arbeitsrichtung auf, und beschäftigte mich ausschließlich mit einem Abbauprodukt einmaliger Kochung mit 1% Benzolsulfosäure bei 48stündiger Dauer. Hierbei wurde nur das Präparat B in guter Ausbeute von 90 bis 95 % der Theorie ohne reduzierende Beimengungen erhalten. Das wesentlichste war die Beobachtung, daß die so gewonnenen Präparate, wenn sie nur eine höhere Ursprungsdrehung als 65° aufwiesen, durch Fraktionieren mit Alkohol ohne großen Substanzverlust stets in einen Stoff etwa dieses Drehwertes, d. h. einer spezifischen Drehung zwischen 66 und 69° umgewandelt werden konnten. Die in diesen Drehungen beobachteten Unterschiede lagen sehr nahe an der methodischen Fehlerquelle.

Meine Aufgabe war es nun, dieses Präparat, C genannt, in größerem Maßstabe zu erhalten und die Frage zu prüfen, ob es unabhängig von der Art des Ausgangsacetates regelmäßig gewonnen werden kann. Für diese Zwecke standen mir ein von Kahlbaum bezogenes Primäracetat, dann eine Triacetylcellulose der I. G. Farbenindustrie „Agfa" und ein drittel Acetat mit 44,4 % Acetyl (Theorie 44,8 %) zur Verfügung. Diese Versuche wurden von mir in größerem Maßstabe, so wie sie im Versuchsteil beschrieben werden, ausgeführt, die zahlreichsten mit dem Präparate von Kahlbaum unter Verwendung von 10 bis 30 g Acetylcellulose. Sie führten mich zu dem vorher charakterisierten Produkte. Beim Reacetylieren gelangte ich, gleichgültig, ob die Reaktion mit Pyridin und Essigsäureanhydrid oder nach der Methode von Sallentin mit einer Lösung von Sulfurylchlorid in Essigsäureanhydrid ausgeführt wurde, zu Acetaten desselben Drehwertes von + 75°. Die Drehung des Acetates

war also nun von — 23° des Celluloseacetates nach der hohen Rechtsdrehung umgeschlagen. Etwas auffallend war, daß bei der Verseifung des Acetates C-Präparate von etwas höheren Drehwerten, als dem Produkt C selbst zukamen, nämlich zwischen 69 und 72° erhalten wurden.

Das Präparat C wurde durch Hydrolyse mit Salzsäure quantitativ in Glukose aufgespalten; es gab immer noch, wenn auch in viel schwächerem Maße als das frühere Präparat B von Otto, einen Abbau durch dialysierten Malzausschuß maximal nach sechs Tagen bis zu 10 %, während Otto im höchsten Falle zu 45 % gelangt war. Dieser Befund machte mich noch ein wenig mißtrauisch gegen die Einheitlichkeit. Acetolytische Versuche in einer Form, in der sie mir mit Baumwolle der Vorschrift entsprechend Oktacetylcellobiose lieferten, führten bei meinem Präparate nicht zu diesem wohl charakterisierten und leicht faßbaren Abbauprodukte der Cellulose.

In ähnlicher Weise, wie das durch Otto geschehen war, versuchte ich nun die Teilchengröße, des Präparates C wenigstens angenähert durch Kryoskopie zu bestimmen. Die Resultate, welche ich hierbei erhielt, z. B. ein Resultat in der Gegend von 1000 und mehrere zwischen 200 und 250, besonders die letzteren Zahlen, waren mit dem sonstigen Verhalten des Körpers, der in konzentrierter wäßriger Lösung gelartig war, durchaus unvereinbar. Ich zog daraus den Schluß, daß es sich doch um keinen einheitlichen Körper handeln müsse, und daß, wie das in solchen Fällen zu sein pflegt, hier kleine molekulare Beimengungen an den großen kryoskopischen Depressionen schuld hätten. Um mir hierüber Gewißheit zu verschaffen, unterzog ich das Präparat C in Fischblasen der Dialyse, bis in der Außenflüssigkeit nach der Hydrolyse keine reduzierenden Zucker mehr vorhanden waren. Hierbei verloren z. B. 8 g in mehreren Ausführungen

etwa ½ g an die Außenflüssigkeit. Der durch Fällung mit Alkohol zurückgewonnene Körper zeigte nun aber gegenüber dem Präparate C eine höhere Drehung, die in verschiedenen Fällen zwischen 88 und 92° schwankte. Ich nenne diesen Körper Präparat D.

Das Präparat D hat bisher in konzentrierter wäßriger Lösung oder auch bei Zusatz von Alkohol usw. keine Neigung zur Kristallisation gezeigt, ebensowenig wie das aus ihm gewinnbare Triacetat, dessen Drehwert in Chloroform nun auch auf + 88° heraufgegangen war. Daß ich durch die Dialyse einen gewissen Fortschritt in der Reinigung meines Abbauproduktes erreicht hatte, ging nun aus der Tatsache hervor, daß das Präparat D im Gegensatze zu dem Präparate C durch die Fermente des Malzauszuges auch nach mehrtägiger Einwirkung so gut wie gar nicht mehr gespalten wurde.

Da scheinbar auf kryoskopischem Wege ein Urteil über die Kettenlänge des Abbauproduktes nicht zu erreichen war, versuchte ich auf dem vergleichsweise umständlichen Wege über das Methyloprodukt zu destillierbaren Permethylaten zu gelangen. Diese Versuche wurden noch mit dem Präparat C ausgeführt, wodurch die Beurteilung jedoch nicht getrübt wird.

Die Methylierung derartiger celluloseähnlicher Körper ist mit gewissen Schwierigkeiten verbunden, besonders wenn sie wasserlöslich sind. Bekanntlich muß man die Methylierung in mehreren Stufen und mit einem sehr großen Ueberschuß von Methylsulfat vornehmen. Gelingt es nun in dem ersten Arbeitsgang nicht, eine Methylierungsstufe zu erreichen, die das Produkt chloroformlöslich macht, so ist mit außerordentlichen Ausbuteverlusten zu rechnen. So ging es mir bei den Methylierungsversuchen, die ich zuerst bei höherer Temperatur, etwa bei 55° mit vergleichsweise ver-

dünnter Natronlauge bis zu 33 % ausführte. Dieser Arbeitsweg hätte mich überhaupt nicht zum Ziele führen können, wenn die bewährte Methode von Urban[3]) mich nicht gleich zu einem Gehalt von 35 % Methoxyl und 80%iger Ausbeute an eingebrachtem Präparat C geführt hätte. Bei dieser Methode verwendet man einen sehr großen Ueberschuß an 45%iger Kalilauge mit der entsprechenden Menge Dimethylsulfat. Eine weitere Methylierung nach demselben Verfahren gestattet, einen Methylierungsgrad von fast 41 bis 42 % Methoxyl zu erreichen, so daß bis zum theoretischen Gehalte eines Trimethylates nur 3,6 % fehlten. Bekanntlich sind gerade diese letzten Methoxylreste im allgemeinen schwer einzuführen. Am einfachsten und bei geringstem Verluste gelang das nach der altbewährten Methode von Purdie und Irvine mit Jodmethyl und Silberoxyd. Hier führte mich schon eine Methylierung zu 43,7 %, also so weit, wie der erreichbare Methylgehalt der Trimethylcellulose. Dieses Präparat stellte nach einer Reinigungsoperation ein schwach gelbliches Pulver dar, welches bei 80° im Schmelzpunktröhrchen weich und bei 120° flüssig wird. Diese Eigenschaft verlockte, einen Versuch zur Destillation im Hochvakuum zu unternehmen. Es standen mir dafür 7,5 g zur Verfügung. Zuerst destillierte ich bei 0,2 mm bis 200°, wobei etwa 300 mg überdestillierten, dann steigerte ich die Temperatur unter gleichzeitiger Verminderung des Druckes auf 0,1 mm bis auf 260 bis 275° des Oelbades. Auch hier zeigte der Körper keine Neigung zu reichlicher Destillation. Es gingen zwar unter der Zersetzung kleine Mengen über, die zu kristallisieren schienen, als entscheidend darf dieses Ergebnis jedoch nicht betrachtet werden. Aus diesen Versuchen muß also der Schluß gezogen werden, daß der Körper noch verhältnismäßig hochmolekular war. Vergleicht man meine Destil-

[3]) Urban, Cellulosechemie, 7, 75 (1926).

lationsversuche mit den kürzlich von Freudenberg[4]) an methylierten Cellulose-Derivaten ausgeführten, so kann man den Schluß ziehen, daß in meinem Abbauprodukt jedenfalls mehr als vier Glukosereste enthalten sind.

Nach der von mir beschriebenen Methode kann man also unter Umlagerungen ohne Sprengung der verbindenden glukosidischen Sauerstoffbrücken aus Cellulose ein wasserlösliches Produkt aller Wahrscheinlichkeit unter starker Kettenverkürzung erhalten. Ob es gelingen wird, diese Abbaureaktion noch weiter bis zu kleineren und besser identifizierbaren Cellulosebruchstücken zu treiben, ohne so weit in das Kettengefüge einzugreifen, daß auch Carbonylgruppen freigelegt werden, steht noch dahin.

Bemerkenswert ist jedenfalls die Tatsache, daß nach Versuchen, welche Herr Dr. A. Weidinger auf meine Bitte in dem Laboratorium des Herrn Dr. Katz in Amsterdam ausgeführt hat, von meinen Präparaten Röntgendiagramme erhalten wurden, die nach der Vermessung scharf von Cellulose verschieden sind. Dieses gilt nicht nur von den freien Polysacchariden, sondern auch von den Acetaten. Beide waren in ihrem Debye - Scherrer - Diagramm kristallin und celluloseunähnlich. Dies erweckt die Hoffnung, daß sich auf dem geschilderten Wege des Abbaus noch einmal kristallisierte Körper werden gewinnen lassen.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Präparates C.

Die Versuche wurden von mir mit 10 bis 30 g Acetylcellulose ausgeführt, welche mit der 25fachen Menge Chloroform (vorher vom Alkohol befreit und dann mit 2 % absolutem Alkohol versetzt)

[4]) Freudenberg und Friedrich, Naturw. 18, 1114 (1930).

übergossen und damit unter gelegentlichem Schütteln drei Tage lang stehen gelassen wurden, bis Lösung erfolgte. Nach Zusatz von 2,5 g in der Pistole über Phosphorpentoxyd bei 78° getrockneter Benzolsulfosäure zu je 10 g Acetat wurde die Lösung auf einer elektrischen Heizplatte mit Sandbad 48 Stunden lang in langsamem Sieden erhalten. Nach drei Stunden begann die erste Ausscheidung, worauf in den letzten Stunden manchmal eine geringe, jedoch nicht störende Verkohlung eintrat. Das Reaktionsprodukt hatte sich nun vollkommen aus dem Chloroform ausgeschieden, wovon man sich durch Zusatz von Alkohol zu einer Probe des Chloroforms überzeugen konnte, bei der nichts mehr gefällt wurde. Das ausgeschiedene Präparat wurde abfiltriert, unter Alkohol zerrieben, abgesaugt und schließlich im Exsicator getrocknet.

Zur Verseifung wurde es in der 5- bis 10fachen Menge Wasser je nach dem Grade der Löslichkeit aufgenommen und in der Kälte bei einer 10-g-Probe mit 80 ccm 5%igem wäßrigen Ammoniak versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Darauf verdampfte ich im Vakuum bis zum dickflüssigen Sirup und fällte das Präparat C mit Alkohol aus. Es ist jetzt in Wasser leicht löslich und kann zur Befreiung von noch vorhandenem Ammonium-Acetat in 30 bis 50 ccm Wasser gelöst und wieder mit Alkohol gefällt werden.

Ein derartiges Präparat, und zwar die später genannte Nr. 11, Tabelle 2, analysierte wie folgt:

4,781 mg Substanz,
7,750 mg Kohlensäure,
2,74 mg H_2O.

ber. für $C_6H_{10}O_5$	44,44 % C	6,17 % H
gef.	44,21 % C	6,37 % H

Wurden 3 g eines Präparates vom Drehwert + 93° in Wasser gelöst und in vier Fraktionen mit Alkohol aufgeteilt, so gewann ich die in Tabelle I zusammengestellten Resultate.

Tabelle 1.

Fraktion	Ausbeute	$[\alpha]_D$
1	1,6 g	+ 67°
2	0,6 g	+ 71°
3	0,5 g	+ 90°
4	0,2 g	+ 92°

Aus ihr geht hervor, daß die in Alkohol schwer löslichen Partien die niedere Drehung haben und die leichter löslichen höhere Drehung bis zu 92° aufweisen. Immerhin auffallend ist hierbei, daß die Drehung des Gemisches vergleichsweise viel höher erscheint als die Drehung der einzelnen Fraktionen; es ist aber doch möglich, daß bei der vierten Fraktion, die mit Alkohol ausgefällt wurde, eine noch höherdrehende Substanz in diesem gelöst blieb.

In der nächsten Tabelle 2 gebe ich nun die Zusammenstellung der Resultate von 19 verschiedenen Versuchen, die nach meiner eben gegebenen Beschreibung ausgeführt wurden und bei der keine Fraktionierung, sondern eine völlige Ausfällung der in Wasser gelösten Substanzen mit Alkohol vorgenommen wurde. Man sieht aus meinen Ergebnissen, daß immer dann, wenn die Anfangsdrehung höher als 65° war, was in den drei letzten Beispielen 17, 18 und 19 nicht der Fall war, nach einmaliger Ausfällung eine Durchschnittsdrehung zwischen 67 und 75° erreicht wurde. Bei der nochmaligen Wiederholung der Ausfällungsoperation engten sich die Drehwerte immer mehr ein, auf 66 bis 69°, so daß ich dieses als das Präparat C bezeichne und es immer durch zweimalige Ausfällung gereinigt habe.

In der 3. Tabelle stelle ich analoge Versuche mit dem „Agfa"-Acetat und einem anderen Triacetat zusammen, wobei in einem Falle die Umfällung mit Methylalkohol vorgenommen wurde, was jedoch am Endergebnis nichts geändert hat.

Tabelle 2.

Versuch Nr.	Menge Ausgangsmaterial	$[\alpha]_D$ vor Umfällung	$[\alpha]_D$ nach einmaliger Umfällung	$[\alpha]_D$ nach zweimaliger Umfällung	Ausbeute
1	10 g	+ 93°	+ 67°	+ 68°	5,0 g (89 %)
2	10 g	+ 66°	+ 67°	—	5,2 g (93 %)
3	10 g	+ 75°	+ 67°	+ 67°	—
4	30 g	+ 75°	+ 67°	+ 68°	—
5	30 g	+ 91°	+ 68°	+ 68°	12,0 g (72 %)
6	30 g	+ 89°	+ 71°	+ 69°	15,0 g (89 %)
7	30 g	+ 71°	+ 66°	+ 66°	14,0 g (83 %)
8	30 g	+ 82°	+ 69°	+ 69°	—
9	30 g	+ 69°	+ 69°	—	16,0 g (95 %)
10	30 g	+ 75°	+ 72°	+ 67°	—
11	30 g	+ 84°	+ 69°	+ 68°	—
12	30 g	+ 66°	+ 66°	—	—
13	30 g	+ 79°	+ 69°	+ 69°	—
14	30 g	+ 68°	+ 67°	—	—
15	30 g	+ 93°	+ 75°	+ 66°	—
16	30 g	+ 68°	+ 67°	—	—
17	10 g	+ 65°	+ 65°	—	—
18	10 g	+ 50°	+ 65°	—	—
19	30 g	+ 50°	+ 55°	—	—

Tabelle 3.

Versuch Nr.	Menge Ausgangsmaterial	Ausgangsmaterial	$[\alpha]_D$ vor Umfällung	$[\alpha]_D$ nach einmaliger Umfällung	$[\alpha]_D$ nach zweimaliger Umfällung
20	10 g	Agfa	+ 69°	+ 67° (+ 66°)[5]	—
21	30 g	Agfa	+ 83°	+ 69°	+ 69°
22	30 g	Agfa	+ 73°	+ 69°	+ 68°
23	10 g	Triacetat III	+ 65°	+ 66°	—
24	30 g	Triacetat III	+ 66°	+ 67°	—
25	30 g	Triacetat III	+ 71°	+ 69°	+ 69°

[5]) Nach Umfällung mit Methylalkohol.

Tabelle 4.

Ausgangsmaterial	Katalysator für Acetylierung	$[\alpha]_D$ in Chloroform	Acetylgehalt nach Freudenberg[6])	Kohlenstoffgehalt	Wasserstoffgehalt
Versuch 6	Pyridin	+ 76°	—	—	—
Versuch 8	Pyridin	+ 76°	45,2 %	49,74 %	5,52 %
Versuch 12	Sulfurylchloride	+ 74°	43,9 %	49,66 %	5,67 %
Berechnet für Triacetat...			44,8 %	50,00 %	5,31 %

[6]) Freudenberg u. Harden, Liebigs Annalen 433, 230, 1923.

Säurehydrolyse.

Um die Ueberführbarkeit des Präparates C in Traubenzucker zu beweisen, wurde 1 g Substanz in 3%iger wäßriger Salzsäure gelöst und bis zum Erreichen der höchsten Reduktionskraft rückfließend gekocht, wozu 1 Stunde notwendig war. In 5 ccm Lösung waren dann 29,0 mg Substanz enthalten, welche eine Drehung von + 0,16° auslösten. Daraus berechnet sich die spezifische Drehung der in Lösung befindlichen Substanz zu + 55,2° entsprechend dem Drehwert der Gleichgewichtsglukose.

Fermentativer Abbau durch Gerstenmalzfermente.

Das Ferment wurde auf die übliche Weise durch Auslaugen von Darrmalz mit kaltem Wasser bei Toluol-Gegenwart erhalten und durch Dialyse gegen destilliertes Wasser von der Hauptmasse der reduzierenden Bestandteile befreit, welche dann bei der Bertrand-Bestimmung bei 3 ccm Fermentlösung 6,6 ccm N/10 Permanganatlösung entsprachen. Die Zusammensetzung meiner Lösung bestand aus 3 ccm dieses Fermentes, 5 ccm einer Lösung von 50 mg Substanz in Wasser und 5 ccm Puffer von $p_H = 4{,}8$. In einer 3-ccm-Probe war die Reduktionskraft nach 2 Tagen auf 7,3 ccm, in einer anderen nach 8 Tagen auf 8,3 ccm gestiegen. Daraus ergibt sich:

nach 2 Tagen		nach 8 Tagen	
4,4 mg Kupfer 2 mg Glukose	4% Spaltung	10,2 mg Kupfer 5 mg Glukose	10% Spaltung

Acetat des Präparates C.

Zur Darstellung der in der Tabelle IV verzeichneten Acetate aus den Ansätzen 6, 8 und 12 wurden 10 g Präparat verwandt. In den beiden ersten Fällen geschah die Acetylierung mit 160 g Pyridin, 100 g Essigsäureanhydrid und war nach 10 Tagen vollendet, wobei noch ein unlöslicher Teil

blieb, der abfiltriert werden mußte. Die Ausbeute betrug infolgedessen 9 g statt 17,8 g, welches der Theorie entsprochen haben würde.

Im dritten Falle wurde bei 55° mit 60 g Eisessig, der 3 Tage vorher einen Zusatz von 0,2 % Sulfurylchlorid empfangen hatte, und 200 ccm Essigsäureanhydrid bei 60° acetyliert, was zu 13 g Acetat führte. Wie man aus meiner Zusammenstellung ersieht, hat die verschiedene Art der Acetylierung weder Einfluß auf die Drehung, noch auf die Elementaranalyse, noch auf den Acetylgehalt.

Tabelle 4.

Analytische Resultate:

Acetat von Versuch 8

4,913 mg Sbst: 8,960 mg CO_2 2,44 mg H_2O,

Acetat von Versuch 12

4,877 mg Sbst: 8,880 mg CO_2 2,49 mg H_2O.

Verseifung des Acetates C.

Zur Verseifung wurden 2 g des Acetates, wie üblich, in der Kälte mit methylalkoholischer Kalilauge verseift und gaben nach der Wiedergewinnung des freien Polysaccharids die in der Tabelle 5 zusammengestellten Drehwerte.

Tabelle 5.

Ausgangsmaterial	Menge Ausgangsmaterial	Ausbeute	$[\alpha]_D$ des Verseifungsproduktes
Acetat von Versuch 8..	2 g	0,6 g	+ 72"
Acetat von Versuch 8..	2 g		+ 69"
Acetat von Versuch 12..	2 g	0,8 g	+ 69"

Dialyse von Präparat C und Gewinnung des Präparates D.

8 g des Präparates C wurden in 80 ccm Wasser gelöst und in eine Fischblase eingefüllt, welche in

ein Becherglas eingehängt wurde, das 250 g Wasser enthielt. Das äußere Wasser wurde so oft erneuert, bis es nach der Hydrolyse frei von Reduktionen war. Die innere Lösung schlug ich dann mit Alkohol nieder und bestimmte seine Drehung zu + 92°. In einem anderen Falle gewann ich so ein Präparat D von der Drehung 88°. Die Acetate dieser beiden Präparate mit Sulfurylchlorid als Katalysator hergestelllt, zeigten in Chloroform eine Drehung von + 88°.

Tabelle 6.

Versuch	$[\alpha]_D$ in Wasser	Acetylgehalt des Acetats	$[\alpha]_D$ des Acetats in Chloroform
12 Substanz C...	+ 67°	43,9 %	+ 74°
16 Substanz C...	+ 67°	—	—
12 Substanz D...	+ 92°	45,5 %	+ 88°
16 Substanz D...	+ 88°	42,5 %	+ 88°

Fermentspaltung des Präparates D.

3 ccm Fermentlösung entsprachen bei der Bertrand-Bestimmung 0,06 ccm N/10 Permanganatlösung. Die Zusammensetzung meiner Lösung bestand aus 3 ccm dieses Fermentes, 5 ccm einer Lösung von 36 mg Substanz in Wasser und 5 ccm Puffer von $p_H = 4{,}8$. In einer Probe war die Reduktionskraft nach 2 Tagen auf 0,19 ccm, in einer anderen auf 0,34 ccm gestiegen. Daraus ergibt sich:

nach 2 Tagen		nach 8 Tagen	
0,8 mg Kupfer / 0,4 mg Glukose	1,1 % Spaltung	2,2 mg Kupfer / 1,0 mg Glukose	2,78 % Spaltung

Das Resultat ist also, daß hier keine wahrnehmbare Spaltung mehr festzustellen war.

Methylierung des Präparates C nach Urban.

Ich beschreibe hier einen Hauptversuch, in dem 10 g des Präparates C in einem Liter 45%iger Kalilauge in der Kälte gelöst und im Laufe von 2 Tagen unter energischer Kühlung, wobei die Temperatur nicht über 20° stieg, ein Liter Dimethylsulfat zugetropft wurde. Bei dieser Reaktion gibt es ein kritisches Moment, wenn etwa 700 ccm Methylsulfat zugetropft sind, weil dann Gefahr besteht, daß infolge Einsetzens einer Reaktion unter Gasabgabe Schäumen eintritt, welches so gewaltig ist, daß man die Reaktion nicht mehr anhalten kann. Um diesen kritischen Punkt zu überwinden, wirft man dann ein wenig Eis in das Reaktionsgemisch, reichert durch Zusatz von 50 ccm konzentrierter Kalilauge die Lösung wieder an und schreitet nach einer Ruhepause mit der Methylierung fort. Nach Abschluß der Methylierung wird die Lösung mit dem gleichen Volumen von 2 Liter Chloroform ausgeschüttelt, wobei die Trennung der Flüssigkeiten bei dem großen Maßstabe des Reaktionsversuches nach einiger Zeit eine scharfe ist. Nachdem die Chloroformlösung mit Chlorkalzium getrocknet war, hinterließ sie 9 g Substanz mit 38,3 % Methoxyl. Die Wiederholung dieses Methylierungsganges führte zu 8 g Substanz mit 42,4 % Methoxyl. Diese wurden dann in 50,4 ccm Jodmethyl gelöst, nach und nach mit 90 g Silberoxyd versetzt und schließlich rückfließend 2 Stunden lang gekocht. Dann wurde vom Silberoxyd abfiltriert mit Chloroform und die vereinigten Lösungen und Waschflüssigkeiten zum Trocknen verdampft. Es hinterblieb ein Rest von 7,5 g mit einem Methoxylgehalt von 43,68 %, wozu die Einzelheiten über die Methoxylbestimmungen in Tabelle VII zusammengefaßt sind.

Tabelle 7.

Menge des Ausgangsmaterials	Methylierung	Methylierungsmittel	Methoxylgehalt	Ausbeute
2 g Präp. C Nr. 5 (Tab. 2).....	1.	Dimethylsulfat	34,63 %	2,0 g
	2.	Dimethylsulfat	40,9 %	1,8 g
	3.	Dimethylsulfat	41,6 %	1,5 g
10 g Präp. C Nr. 11 (Tab.2)	1.	Dimethylsulfat	34,3 %	3,2 g[7])
	2.	Jodmethyl	38,5 %	3,0 g
10 g Präp. C Nr. 14 (Tab. 2).....	1.	Dimethylsulfat	38,33 %	9,1 g
	2.	Dimethylsulfat	42,4 %	8,0 g
	3.	Jodmethyl	43,68 %	7,5 g

[7]) Zum größten Teil durch Ueberschäumen verloren.

Röntgenographische Untersuchungen an Präparat C[1]).

Für die röntgenographischen Untersuchungen wurden 3 Präparate zur Verfügung gestellt:

I. das Cellulose-Abbauprodukt C aus wäßriger Lösung frisch mit Alkohol gefällt;

III. desgleichen in 75%iger wäßriger Lösung einen Monat bei Zimmertemperatur gealtert und dann mit Alkohol gefällt;

II. das Acetat des Cellulose-Abbauproduktes C (Pyridin-Acetylierung) mit Petroläther aus chloroformiger Lösung gefällt.

In den nachstehenden Vermessungen bedeutet:

R den bei 40 mm Fokusabstand reduzierten Durchmesser,

d den Gitterabstand,

r den gemessenen Durchmesser.

Das Ergebnis der Vermessungen war das folgende:

I. Cellulose-Abbauprodukt.

	r	R	d
1.	10,14	9,55	12,64
2.	18,58	17,50	7,16
3.	28,46	26,81	4,79
4.	35,02	32,99	3,96

III. Cellulose-Abbauprodukt gealtert.

	r	R	d
1.	28,60	26,94	4,77
2.	35,05	33,02	3,96

II. Cellulose-Abbauprodukt-Acetat.

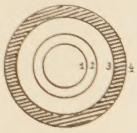
	r	R	d
1.	14,01	13,20	9,43
2.	34,64	32,63	4,01

Aus den Vermessungen wurde der Schluß gezogen, daß die Präparate durchaus cellulose-

[1]) Für die Ausführung dieser Untersuchungen bin ich Herrn Dr. A. Weidinger, zur Zeit Amsterdam, zum größten Dank verpflichtet.

unähnliche Spektra (auch keine Analogie mit irgendeinem bekannten Cellulose-Abbauprodukt) mit sehr verwaschenen Kreisen geben, in denen doch einige deutliche Kristall-Interferenzen zu bemerken sind.

In I und III sind, auch nach der Meinung von Herrn Dr. Katz, deutliche Kristall - Interferenzen vorhanden, besonders ein scharfer Ring 2 in I. Zwischen 3 und 4 ist bei I und III ein dunkles verwaschenes Gebiet, in welchem man aber die zwei Interferenzen gut unterscheiden und vermessen kann. 3 und 4 sind in I und III auch quantitativ identisch, hingegen 1 und 2 fehlt ganz in III. Das Acetat zeigt das übliche verwaschene Spektrum.



I

II
(Acetat)

III

Diese Arbeit wurde ausgeführt in der Zeit vom Oktober 1929 bis Juni 1931.

Es sei mir erlaubt, auch an dieser Stelle Herrn Professor Pringsheim für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine liebenswürdige Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Kyle Ward, wurde am 2. September 1902 zu Beaumont, Texas, USA., als Sohn des Bankiers Kyle Ward geboren. Ich bin amerikanischer Staatsangehöriger. Meine Schulbildung genoß ich auf der Beaumont High School zu Beaumont, wo ich im Jahre 1919 meine Schlußprüfung bestand. Im gleichen Jahre trat ich in die Universität von Texas ein. Mit Ausnahme von drei Monaten, wo ich als Analytiker bei dem Gulf Refinery (Erdöl) tätig war, setzte ich auch während der Ferien meine Studien fort, so daß ich 1923 gleichzeitig die Diplome „Bachelor of Arts" und „Bachelor of Science in Chemical Engineering" erworben habe. Danach war ich zwei Semester, 1923/24, unter gleichzeitigem Studium als Assistent in den Laboratorien der Universität Texas tätig. Vom Jahre 1924 bis zum Jahre 1928 war ich in den Regierungslaboratorien in Washington, D. C., als Chemiker angestellt. Während dieser Zeit studierte ich auf der George Washington Universität, insgesamt sieben Semester, und erwarb 1926 das Diplom „Master of Science in Chemistry". 1928 erhielt ich eine Stellung bei der Hercules Powder Co.

Im März 1929 ging ich studienhalber nach Berlin, wo ich die Friedrich-Wilhelms-Universität besuchte. Während des Sommersemesters 1929 war ich Gasthörer, im Wintersemester 1929/30 wurde ich immatrikuliert, legte Ende dieses Semesters mein erstes und Ende des Sommersemesters 1930 mein zweites Verbandsexamen ab. Ich hörte die Vorlesungen der Herren Professoren und Dozenten Bergmann, Baumgarten, Caspari, Fischer, Günther, Heß, Köhler, Leuchs, Ohle, Pringsheim und Schrauth.

Kyle Ward, J.